

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/12, 7/20

(72) Erfinder: KIRSTEN, Christian, N.; Innsbrucker Str. 23,
40789 Monheim (DE). SCHOSS, Oliver; Pascalstr. 17,
40591 Düsseldorf (DE). JONKE, Hermann; Sudeten-
strasse 26, 40231 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09543

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2000 (29.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ,
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR,
UA, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 48 859.2 8. Oktober 1999 (08.10.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67,
40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THIXOTROPIC AQUEOUS DETERGENT

(54) Bezeichnung: THIXOTROPES WÄSSRIGES REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a thixotropic aqueous detergent, containing one or more nanoparticulate inorganic compounds from the group of metal oxides, metal oxide hydrates, metal hydroxides, metal carbonates and metal phosphates, in addition to silicates. Said detergent can be used as a hand washing-up detergent, dishwasher detergent, bath or toilet cleaner, all-purpose cleaner, detergent, or as an aerosol cleaner.

(57) Zusammenfassung: Ein thixotropes wässriges Reinigungsmittel enthält eine oder mehrere nanopartikuläre anorganische Verbindungen aus der Gruppe der Metalloxide, -oxidhydrate, -hydroxide, -carbonate und -phosphate sowie Silicate und lässt sich als Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Bad- oder Toilettenreiniger, Allzweckreiniger oder Waschmittel bzw. als Sprühreiniger verwenden.

WO 01/27236 A1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/12 C11D7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 314 050 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3 May 1989 (1989-05-03)	1-3,5-9
Y	page 5, line 3-9; claims; examples ---	4
X	US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6 November 1990 (1990-11-06)	1-3,5-9
Y	column 5, line 5-17; claims; examples ---	4
X	US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11 May 1976 (1976-05-11)	1-3,5-9
Y	column 1, line 8-12; claims; examples ---	4
X	EP 0 407 187 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9 January 1991 (1991-01-09)	1-3,5-9
Y	claims; examples ---	4
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2000

Date of mailing of the international search report

02/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pentek, E

THIXOTROPIC AQUEOUS CLEANER

Field of the Invention

5 The invention relates to a thixotropic aqueous cleaning composition which can be used to clean hard surfaces.

Background of the Invention

10 Products for cleaning in the household sector, such as hand dishwashing detergents, machine dishwashing detergents, bath and toilet cleaners, all-purpose cleaners, and laundry detergents, for example, are sold in different forms with which specific user-relevant benefits are associated. Tablets, for example, facilitate the dosing and handling of a product. Products in gel
15 form (gels) may be employed with precision on stains, since they adhere longer to the particular surface to be cleaned, while highly liquid products are used to clean large areas and are notable for ease of handling, being substantially easier to mix with water, for dilution
20 purposes, for example, than viscous products or gels.

In various sectors of household cleaning it is desirable from the standpoint of the consumer to use products which permit both precise, concentrated cleaning and also
25 large-area cleaning with or without dilution, and which combine the advantages of a gel with those of a liquid.

Standard commercial cleaning compositions for flushable toilets, known as toilet cleaners, for example, have a
30 relatively high viscosity in the state of rest (zero-shear viscosity), which ensures good adhesion on inclined surfaces, especially vertical surfaces. On the other hand, they have a relatively low viscosity under shear load, so that they may be applied by the user from the
35 bottle with little effort. These rheological properties

are achieved by virtue of specific polymeric thickeners such as xanthan gum.

5 When using conventional polymeric thickeners, however, there are limits on the attainable pseudoplasticity (dependency of viscosity on shear rate) or thixotropy (dependence of viscosity on time). When a sufficiently high zero-shear viscosity or even a yield point (minimum shear stress which must be imposed to cause a substance to flow) is established, liquefaction of the product, by shaking, for example, is not possible with an application of force which it is reasonable to expect from the user, whereas the products which are sufficiently liquefiable by a shaking effort which is acceptable to the user possess a zero-shear viscosity which is too low.

Summary of the Invention

20 It is an object of the present invention to provide a cleaning composition which in the state of rest is present as a gel with a yield point, which is reversibly liquefiable by user-compatible effort, by shaking, for example, and which after just a short time, a few minutes, for example, forms a gel again.

25 The invention provides a thixotropic aqueous cleaning composition which comprises one or more nanoparticulate inorganic compounds from the group consisting of metal oxides, metal oxide hydrates, metal hydroxides, metal carbonates, metal phosphates, and silicates.

30 A particular advantage of the compositions of the invention is their transparency, which - provided no pearlescent agents or the like are included - is not impaired by the nanoparticulate inorganic compounds.

35

Detailed Description of the Invention

Nanoparticulate compounds

5 The amount of one or more nanoparticulate inorganic compounds from the group consisting of the metal oxides, metal oxide hydrates, metal hydroxides, metal carbonates, metal phosphates, and silicates, is usually from 0.1 to 20% by weight, preferably from 0.5 to 10% by weight, in particular from 1 to 8% by weight, with particular
10 preference from 2 to 6% by weight, and with very great preference from 3 to 5% by weight, for example, 4% by weight.

15 The average particle size of the nanoparticulate compounds is usually from 1 to 200 nm, preferably from 5 to 100 nm, in particular from 10 to 50 nm, the figure relating to the particle diameter in the lengthwise direction, i.e., in the direction of greatest extent of the particles.

20 Examples of suitable nanoparticulate oxides are magnesium oxide, aluminum oxide (Al_2O_3), titanium dioxide, zirconium dioxide, zinc oxide, and silicon dioxide. A suitable nanoparticulate oxide hydrate is, for example, aluminum
25 oxide hydrate (boehmite), and examples of suitable nanoparticulate hydroxides are calcium hydroxide and aluminum hydroxide. Examples of suitable nanoparticulate silicates are magnesium silicate and aluminosilicates such as zeolites.

30 Nanoparticulate oxides, oxides hydrates or hydroxides may be prepared by known methods, e.g., in accordance with EP-A-0 711 217 (Nanophase Technologies Corp.). Very finely divided oxide hydrates and hydroxides are also
35 available through hydrolysis of organometallic compounds.

Under the trade-mark NanoTek[®], the company Nanophase Technologies Corp. markets the nanoparticulate oxides NanoTek[®] Aluminum Oxide (average particle size 37 nm), NanoTek[®] Antimony Tin Oxide, NanoTek[®] Barium Titanate, NanoTek[®] Barium Strontium Titanate, NanoTek[®] Cerium Oxide (average particle size 11 nm), NanoTek[®] Copper Oxide, NanoTek[®] Indium Oxide, NanoTek[®] Indium Tin Oxide (average particle size 14 nm), NanoTek[®] Iron Oxide (average particle size 26 nm), NanoTek[®] Iron Oxide, Black, NanoTek[®] Silicon Dioxide, NanoTek[®] Tin Oxide, NanoTek[®] Titanium Dioxide (average particle size 34 nm), NanoTek[®] Yttrium Oxide and NanoTek[®] Zinc Oxide (average particle size 36 nm), and NanoTek[®] Barium Oxide, NanoTek[®] Calcium Oxide, NanoTek[®] Chromium Oxide, NanoTek[®] Magnesium Oxide, NanoTek[®] Manganese Oxide, NanoTek[®] Molybdenum Oxide, NanoTek[®] Neodymium Oxide, NanoTek[®] Strontium Oxide and NanoTek[®] Strontium Titanate, and also the nanoparticulate silicate NanoTek[®] Zirconium Silicate. Suitable silicates are available under the trade-mark Optigel[®] from Süd-Chemie AG or Laponite[®] from Laporte Ltd.

Preferred silicates are the sheet silicates (phyllosilicates), especially bentonites (containing as main minerals smectites, and especially montmorillonite), montmorillonites $(Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ or $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$, clay mineral belonging to the dioctahedral (mica) smectites), kaolinite $(Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$ or $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, triclinic two-sheet clay mineral (1:1 phyllosilicate)), talc (hydrated magnesium silicate of composition $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ or $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) and, with particular preference, hec-torite $(M^{+}_{0.3}(Mg_{2.7}Li_{0.3})[Si_4O_{10}(OH)_2]$, M^{+} usually = Na^{+} , monoclinic clay mineral belonging to the smectites and similar to montmorillonite).

A preferred carbonate is hydrotalcite (international nonproprietary name for dialuminum hexamagnesium carbonate hexadecahydroxide tetrahydrate, $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Particular preference is given to nanoparticulate boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$, aluminum oxide hydrate), which is available, for example, under the trade-marks *Disperal*[®] Sol P3 and *Disperal*[®] Sol P2 from the company Condea.

In one particular embodiment of the invention, nanoparticulate inorganic compounds having a specific surface area of more than 200 m²/g are used. One preferred such nanoparticulate compound is magnesium silicate of the sheet silicate type having a specific surface area of from 200 to 500 m²/g, in particular from 300 to 400 m²/g. This material is available inexpensively in large amounts. The product is available under the trade-marks *Optigel*[®] SH (Süd-Chemie AG) and *Laponite*[®] XLG (Laporte Ltd.).

Surface modification

In another particular embodiment of the invention, the nanoparticulate inorganic compounds may have been treated with one or more surface modifiers.

Suitable surface modifiers for the nanoparticles are all monobasic and polybasic carboxylic acids having 2 to 8 carbon atoms, examples thus being acetic acid, propionic acid, oxalic acid, glutaric acid, maleic acid, succinic acid, phthalic acid, adipic acid, and suberic acid. Preferred candidates are the hydroxy carboxylic acids and fruit acids such as glycolic acid, lactic acid, citric acid, malic acid, tartaric acid, and gluconic acid, for example. Particular preference as carboxylic acid is given to the use of a hydroxy carboxylic acid from the

group consisting of lactic acid, citric acid, malic acid, and tartaric acid.

5 The inorganic nanoparticles are preferably surface-
modified by treatment with an aqueous solution of a
carboxylic or hydroxy carboxylic acid, by treating the
nanoparticles with a solution of from 0.05 to 0.5 mol of
the carboxylic acid per mole of the nanoparticulate
10 inorganic compound. This treatment preferably takes place
over a period of from 1 to 24 hours at a temperature of
at least 20°C, more preferably at the boiling point of
water under atmospheric pressure (100°C). If pressure is
applied, the treatment may also take place at
15 temperatures above 100°C in a correspondingly shorter
time.

The treatment with the carboxylic acids or hydroxy
carboxylic acids modifies the surface of the
nanoparticles. It is assumed that the carboxylic or
20 hydroxy carboxylic acids are attached by ester linkages
to the surface of the nanoparticles.

The surface-modified nanoparticles are preferably
isolated from the reaction mixture by dewatering. For
25 this purpose, the dispersion is preferably subjected to
freeze drying. In this procedure the solvent is removed
by sublimation at low temperature under a high vacuum.

30 Inorganic nanoparticles modified by this process contain
between 1 and 30% by weight, preferably between 5 and 20%
by weight, of the organic surface modifier, based on the
overall weight of the surface-modified inorganic
nanoparticles.

35 For surface modification of the nanoparticles it is also
possible to use functional silanes of the type $(OR)_{4-n}SiR_n$

(R are organic radicals containing functional groups such as hydroxyl, carboxyl, ester, amine, epoxy etc.), quaternary ammonium compounds, or amino acids. Depending on the polarity of the modifiers, the above-described
5 modification is conducted in water or in organic solvents (alcohols, ethers, ketones, hydrocarbons, etc.), the reaction conditions being selected in analogy to those in water. Sheet silicates such as hectorites, for example, may also be subjected to ion exchange, with cations such
10 as quaternary ammonium compounds, for example, being incorporated between the sheets of the material. Examples of further suitable surface modifiers are gelatins, starch, dextrin, dextran, pectin, gum arabic, casein, gums, polyvinyl alcohols, polyethylene glycols,
15 polyvinylpyrrolidone, polyvinyl butyrals, methylcellulose, carboxymethylcellulose, hydroxypropylcellulose, or else emulsifiers such as fatty alcohol polyglycol ethers, fatty alcohol polyglycosides, fatty acid alkanolamides, glycerol esters, sorbitan
20 esters or alkoxylated esters and derivatives thereof, for example.

pH

The composition of the invention may be formulated
25 alternatively to be acidic, neutral, or alkaline. Particularly suitable acids are formic acid, acetic acid, citric acid, amidosulfonic acid, and the mineral acids hydrochloric, sulfuric, and nitric acid, and mixtures thereof. Suitable bases are alkali metal hydroxide
30 solutions, ammonia, and amines.

In an acidic embodiment the pH is preferably from 1 to 4, in particular from 1.5 to 3.5.

Surfactants

The composition of the invention may comprise one or more nonionic, anionic, amphoteric, and/or cationic surfactants.

5

Preferably, the composition of the invention comprises one or more nonionic surfactants, examples being alkyl polyglycosides and/or alkyl polyglycol ethers, or anionic surfactants, examples being alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkylsulfonates and/or alkyl-benzenesulfonates, especially one or more nonionic and anionic surfactants.

10

Other ingredients

Depending on the configuration of the composition of the invention, it may comprise one or more other ingredients customary for the particular intended use of the composition, these ingredients being in particular from the group consisting of solvents (e.g., lower alcohols such as ethanol), electrolyte salts (e.g., NaCl, aluminum chlorohydrate), dyes, and fragrances.

15

20

The compositions of the invention are sprayable, both using a spray pump and as an aerosol. The invention therefore also provides for the use of the composition of the invention as a spray cleaner.

25

The compositions of the invention are suitable for use as hand dishwashing detergents, machine dishwashing detergents, bath and toilet cleaners, all-purpose cleaners, and laundry detergents. The invention therefore also provides for the use of the composition of the invention as a hand dishwashing detergent, machine dishwashing detergent, bath or toilet cleaner, all-purpose cleaner, or laundry detergent.

30

35

The compositions of the invention may be prepared by combining the ingredients, with the use of ultrasound if desired.

5

Examples

The compositions E1 to E17 of the invention were prepared. Tables 1 to 3 show their compositions in % by weight and usually also their pH directly after preparation and one day after preparation.

10

Prior to final pH adjustment, the compositions E1 to E11 were adjusted initially to a pH of from about 11 to 11.5 using an aqueous NaOH solution with a concentration of 0.5 mol/l.

15

The resulting compositions were transparent gels which were both sprayable and liquefiable by shaking, and which in the state of rest reverted to a gel.

20

Table 1

Composition	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<i>Dispera</i> [®] Sol P3 ^[a]	5 ^[f]	5 ^[f]	3	4	4	4
<i>Dispera</i> [®] Sol P2 ^[b]	-	-	-	-	-	-
HCl	-	-	1.8	-	-	-
Formic acid	1.8	1.8	1.8	1.8	-	0.8
Citric acid	-	3.9	-	-	-	-
Amidosulfonic acid	-	-	-	-	1.8	1.8
NaCl	-	-	-	-	-	0.0175 ^[g]
ACH solution (50% AS) ^[c]	-	-	-	-	-	-
APG [®] 220 UP ^[d]	-	-	-	-	-	-
<i>Texapon</i> [®] LS 35 ^[e]	-	-	-	-	-	-
Ethanol (96%)	-	-	-	-	-	-
Perfume	-	-	-	-	-	-
Water, fully deionized	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH after preparation	1.4	2.1	2.6	2.8	1.6	1.4
pH one day later	-	-	-	3.2	2.4	1.9

[a] nanoparticulate boehmite powder (Condea)

5 [b] nanoparticulate boehmite powder (Condea)

[c] 50% strength by weight aqueous solution of aluminum chlorohydrate (ACH)

[d] C₈₋₁₀ alkyl 1.5-glucoside, 63% by weight, aqueous (Cognis Deutschland GmbH)

10 [e] C₁₂₋₁₄ fatty alcohol sulfate sodium salt, 35% by weight, aqueous (Cognis Deutschland GmbH)

[f] surface-modified with lactic acid

[g] used in the form of an aqueous NaCl solution with a concentration of 0.02 mol/l

15

Table 2

Composition	E7	E8	E9	E10	E11	E12
<i>Dispera</i> [®] Sol P3 ^[a]	4	3	3	4	4	4
<i>Dispera</i> [®] Sol P2 ^[b]	-	-	-	-	-	-
HCl	-	-	-	-	-	-
Formic acid	-	1.0	1.0	1.2	1.4	-
Citric acid	-	-	-	-	-	-
Amidosulfonic acid	1.8	1.0	1.0	1.0	1.1	1.2
NaCl	1	-	-	-	-	-
ACH solution (50% AS) ^[c]	-	5	10	-	-	-
APG [®] 220 UP ^[d]	-	-	-	1	1	1
<i>Texapon</i> [®] LS 35 ^[e]	-	-	-	-	-	-
Ethanol (96%)	-	-	-	2	2	2
Perfume	-	-	-	0.42	0.42	0.42
Water, fully deionized	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
pH after preparation	1.3	2.2	2.0	1.9	1.8	-
pH one day later	2.2	3.0	3.4	2.7	2.7	-

[a] - [e] see Table 1

Table 3

Composition	E13	E14	E15	E16	E17
<i>Dispera</i> [®] Sol P3 ^[a]	4	-	-	-	-
<i>Dispera</i> [®] Sol P2 ^[b]	-	3	4	4	4
HCl	-	-	-	-	-
Formic acid	-	1.76	3.85	1.2	1.0
Citric acid	-	3.85	-	-	-
Amidosulfonic acid	1.4	-	1.76	1	0.25
NaCl	-	-	-	-	-
ACH solution (50% AS) ^[c]	-	-	-	-	-
APG [®] 220 UP ^[d]	1	1	-	1	1
<i>Texapon</i> [®] LS 35 ^[e]	-	2.2	-	-	-
Ethanol (96%)	2	2	2	2	2
Perfume	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
Water, fully deionized	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
pH after preparation	-	2.2	1.3	1.5	2.0
pH one day later	-	-	1.8	2.0	2.5

[a] - [e] see Table 1

5 The compositions E1 to E11 and E14 to E17 were tested as WC cleaners. Applied either via a squirter valve from a container, or sprayed, they adhered to the surfaces for considerably longer than conventional WC cleaners. Because of the long time of action, the cleaning performance was considerably higher than that of conventional WC cleaners.

Rheological properties

15 The rheological properties of the compositions E12 and E13 were investigated using the Paar Physica UDS 2000 shear-rate-controlled rotational rheometer (geometry: cone/plate with 5 cm diameter and an angle of 1°) at 25°C.

The parameters measured were the modulus of elasticity or storage modulus G' , the modulus of viscosity or loss modulus G'' , the yield point τ_{f1} and the zero-shear viscosity η_0 (Table 4) and also the viscosity η as a function of the shear rate (Table 5), the viscosity being determined at shear rate 1, 10, 30, 50 and 100 s^{-1} in the order of both increasing shear rate (figures in the columns headed "up") and decreasing shear rate (figures in the columns headed "down").

Table 4

	G' (Pa)	G'' (Pa)	γ_{kr}	τ_{f1}	η_0
E12	18	7	0.16	2.88	1140
E13	115	13	0.1	11.5	1160

Table 5

Viscosity η (Pa s) at shear rate in s^{-1}										
	1 s^{-1}		10 s^{-1}		30 s^{-1}		50 s^{-1}		100 s^{-1}	
	up	down	up	down	up	down	up	down	up	down
E12	4.5	2	0.7	0.4	0.29	0.2	0.19	0.15	0.11	0.1
E13	7	3	0.9	0.4	0.3	0.18	0.19	0.135	0.11	0.098

Furthermore, the viscosity was monitored both with continuous increase and decrease of the shear rate (i.e., rate gradient) and, after 2.5 minutes of initial shearing at a shear rate of 10, 20, 30, 50, and 100 s^{-1} , respectively, during subsequent relaxation at a shear rate of only $10^{-4} s^{-1}$.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 shows the log-log viscosity/shear rate diagram for **E12** (symbol for points measured: triangle) and **E13**

(symbol for points measured: solid rhombus) with two curves in each case - one measured for increasing shear rate (right-facing arrows top and bottom) and once for decreasing shear rate (left-facing arrows, top).

5

Figure 2 gives the viscosity/time diagram for **E12**, with five curves for the five different initial shear rates, viscosity being plotted logarithmically.

10

Figure 3 gives the viscosity/time diagram for **E13**, with likewise five curves for the five different initial shear rates, viscosity again being plotted logarithmically.

15

The rheological investigations forcefully demonstrate the pronounced pseudoplasticity (Table 5; gradient of the curves in Figure 1) and thixotropy of **E12** and **E13** (difference in the "up" and "down" figures in Table 5; hysteresis of the curves in Figure 1; Figures 2 and 3). The higher amidosulfonic acid content in **E13** in comparison to **E12** results in higher viscosities and also in an even greater pseudoplasticity and, in particular, thixotropy, whereas the zero-shear viscosity is virtually identical.

20

25

Figures 2 and 3 illustrate the fact that **E12** and **E13** may be liquefied by a shear load, such as by vigorous shaking, remain liquid for about 2.5 minutes after the shear load has ceased, and subsequently gel again (form a gel) with a very sharp increase in viscosity.

30

Claims:

- 5 1. A thixotropic aqueous cleaning composition, which comprises one or more nanoparticulate inorganic compounds selected from the group consisting of metal oxides, metal oxide hydrates, metal hydroxides, metal carbonates, metal phosphates, and silicates.
- 10 2. The composition as claimed in claim 1, wherein the average particle size of the nanoparticulate compounds is from 1 to 200 nm.
- 15 3. The composition as claimed in claim 2, wherein the particle size is from 5 to 100 nm.
4. The composition as claimed in claim 2, wherein the particle size is from 10 to 50 nm.
- 20 5. The composition as claimed in any of claims 1 and 4, comprising one or more nanoparticulate compounds in an amount of from 0.1 to 20% by weight.
- 25 6. The composition as claimed in claim 5, wherein the amount is from 0.5 to 10% by weight.
7. The composition as claimed in claim 5, wherein the amount is from 1 to 8% by weight.
- 30 8. The composition as claimed in claim 5, wherein the amount is from 2 to 6% by weight.
9. The composition as claimed in claim 5, wherein the amount is from 3 to 5% by weight.
- 35 10. The composition as claimed in any of claims 1 to 9, comprising boehmite.

11. The composition as claimed in any of claims 1 to 10,
comprising one or more acids or bases.
- 5 12. The composition as claimed in any of claims 1 to 11,
comprising one or more surfactants.
- 10 13. The composition as claimed in any of claims 1 to 12,
comprising one or more nonionic or anionic
surfactants.
- 15 14. The use of a composition as claimed in any of
composition claims 1 to 13 as a hand dishwashing
detergent, machine dishwashing detergent, bath or
toilet cleaner, all-purpose cleaner, or laundry
detergent.
15. The use of a composition as claimed in any one of
composition claims 1 to 13 as a spray cleaner.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/00,**
3/12, 7/20

(72) Erfinder: **KIRSTEN, Christian, N.;** Innsbrucker Str. 23,
40789 Monheim (DE). **SCHOSS, Oliver;** Pascalstr. 17,
40591 Düsseldorf (DE). **JONKE, Hermann;** Sudeten-
strasse 26, 40231 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/09543**

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2000 (29.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ,
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR,
UA, ZA.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 48 859.2 8. Oktober 1999 (08.10.1999) **DE**

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

(71) Anmelder: **HENKEL KOMMANDITGE-
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];** Henkelstr. 67,
40589 Düsseldorf (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: **THIXOTROPIC AQUEOUS DETERGENT**

(54) Bezeichnung: **THIXOTROPES WÄSSRIGES REINIGUNGSMITTEL**

(57) Abstract: The invention relates to a thixotropic aqueous detergent, containing one or more nanoparticulate inorganic compounds from the group of metal oxides, metal oxide hydrates, metal hydroxides, metal carbonates and metal phosphates, in addition to silicates. Said detergent can be used as a hand washing-up detergent, dishwasher detergent, bath or toilet cleaner, all-purpose cleaner, detergent, or as an aerosol cleaner.

(57) Zusammenfassung: Ein thixotropes wässriges Reinigungsmittel enthält eine oder mehrere nanopartikuläre anorganische Verbindungen aus der Gruppe der Metalloxide, -oxidhydrate, -hydroxide, -carbonate und -phosphate sowie Silicate und lässt sich als Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Bad- oder Toilettenreiniger, Allzweckreiniger oder Waschmittel bzw. als Sprühreiniger verwenden.

WO 01/27236 A1



"Thixotropes wäßriges Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft ein thixotropes wäßriges Reinigungsmittel, die zur Reinigung harter Oberflächen einsetzbar sind.

5 Produkte zur Reinigung im Haushaltsbereich, beispielsweise Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Bad- und Toilettenreiniger, Allzweckreiniger und Waschmittel, werden in unterschiedlichen Zustandsformen angeboten, mit denen spezielle verbraucherrelevante Nutzen verbunden sind. So erleichtern Tabletten beispielsweise die Dosierung und Handhabung eines Produktes. Gelförmige Produkte (Gele) können gezielt an Verschmutzungen angewandt werden, da sie länger an der jeweils zu reinigenden
10 Oberfläche anhaften, dünnflüssige Produkte hingegen werden zur großflächigen Reinigung eingesetzt und zeichnen sich durch eine einfache Handhabung aus, sind beispielsweise zu Verdünnungszwecken wesentlich leichter mit Wasser mischbar als zähflüssige Produkte bzw. Gele.

15 In verschiedenen Bereichen der Haushaltsreinigung ist es aus Verbrauchersicht wünschenswert Produkte einzusetzen, die sowohl eine gezielte konzentrierte als auch eine großflächige, ggf. verdünnte, Reinigung ermöglichen und die Vorteile eines Gels mit denen einer Flüssigkeit verbinden.

Handelsübliche Reinigungsmittel für Spültoiletten, sogenannte WC-Reiniger, beispielsweise besitzen im Ruhezustand eine relativ hohe Viskosität (Nullscherviskosität), die für
20 ein gutes Haftvermögen auf geneigten, insbesondere senkrechten, Oberflächen sorgt. Andererseits weisen sie eine relativ geringe Viskosität unter Scherbelastung auf, so daß sie der Verbraucher mit wenig Kraftaufwand aus der Flasche applizieren kann. Diese rheologischen Eigenschaften werden durch spezielle polymere Verdickungsmittel wie Xanthan Gum erzielt.

25 Beim Einsatz herkömmlicher polymerer Verdickungsmittel ist die erreichbare Strukturviskosität (Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate) bzw. Thixotropie (Zeitabhängigkeit der Viskosität) jedoch begrenzt. Bei Einstellung einer ausreichend hohen Nullscher-

viskosität oder sogar einer Fließgrenze (Mindestschubspannung, die aufgewendet werden muß, damit ein Stoff fließt) ist ein Verflüssigen, beispielsweise durch Schütteln, nicht mehr mit einem dem Verbraucher zumutbaren Kraftaufwand möglich, während die mit vom Verbraucher annehmbarem Schüttelaufwand ausreichend verflüssigbaren Produkte
5 eine zu niedrige Nullscherviskosität aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Reinigungsmittel bereitzustellen, das im Ruhezustand als Gel mit Fließgrenze vorliegt, sich reversibel durch verbraucherkompatiblen Aufwand, beispielsweise durch Schütteln, verflüssigen läßt und bereits nach kurzer Zeit, beispielsweise wenigen Minuten, wieder ein Gel bildet.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein thixotropes wäßriges Reinigungsmittel, das es eine oder mehrere nanopartikuläre anorganische Verbindungen aus der Gruppe der Metalloxide, -oxidhydrate, -hydroxide, -carbonate und -phosphate sowie Silicate enthält.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel besteht in ihrer Transparenz, die – soweit keine Perlglanzmittel o.ä. enthalten sind – durch die nanopartikulären anorgani-
15 schen Verbindungen nicht beeinträchtigt wird.

Nanopartikuläre Verbindungen

Der Gehalt an einer oder mehreren nanopartikulären anorganischen Verbindungen aus der Gruppe der Metalloxide, -oxidhydrate, -hydroxide, -carbonate und -phosphate sowie Silicate beträgt üblicherweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%,
20 insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 4 Gew.-%.

Die mittlere Teilchengröße der nanopartikulären Verbindungen beträgt üblicherweise 1 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 50 nm, wobei der Wert sich auf den Teilchendurchmesser in der Längsrichtung, d.h. in der Richtung der größten
25 Ausdehnung der Teilchen bezieht.

Geeignete nanopartikuläre Oxide sind z.B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid (Al_2O_3), Titandioxid, Zirkondioxid und Zinkoxid sowie Siliciumdioxid. Ein geeignetes nanopartikuläres Oxidhydrat ist z.B. Aluminiumoxidhydrat (Böhmit) und geeignete nanopartikuläre Hydroxide sind z.B. Calciumhydroxid und Aluminiumhydroxid. Geeignete nanopartikuläre
30 Silicate sind z.B. Magnesiumsilicat und Alumosilicate wie Zeolithe.

Nanopartikuläre Oxide, Oxidhydrate oder Hydroxide lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen, z.B. nach EP-A-0 711 217 (*Nanophase Technologies Corp.*). Auch durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen sind Oxidhydrate und Hydroxide in sehr feiner Verteilung zugänglich.

5 Unter dem Handelsnamen *NanoTek®* vertreibt die Firma *Nanophase Technologies Corp.* die nanopartikulären Oxide *NanoTek® Aluminum Oxide* (mittlere Teilchengröße 37 nm), *NanoTek® Antimony Tin Oxide*, *NanoTek® Barium Titanate*, *NanoTek® Barium Strontium Titanate*, *NanoTek® Cerium Oxide* (mittlere Teilchengröße 11 nm), *NanoTek® Copper Oxide*, *NanoTek® Indium Oxide*, *NanoTek® Indium Tin Oxide* (mittlere Teilchengröße
10 14 nm), *NanoTek® Iron Oxide* (mittlere Teilchengröße 26 nm), *NanoTek® Iron Oxide, Black*, *NanoTek® Silicon Dioxide*, *NanoTek® Tin Oxide*, *NanoTek® Titanium Dioxide* (mittlere Teilchengröße 34 nm), *NanoTek® Yttrium Oxide* und *NanoTek® Zinc Oxide* (mittlere Teilchengröße 36 nm) sowie *NanoTek® Barium Oxide*, *NanoTek® Calcium Oxide*, *NanoTek® Chromium Oxide*, *NanoTek® Magnesium Oxide*, *NanoTek® Manganese*
15 *Oxide*, *NanoTek® Molybdenum Oxide*, *NanoTek® Neodymium Oxide*, *NanoTek® Strontium Oxide* und *NanoTek® Strontium Titanate* sowie das nanopartikuläre Silicat *NanoTek® Zirconium Silicate*. Geeignete Silikate sind unter den Handelsnamen *Optigel®* der *Süd-Chemie AG* oder *Laponite®* der *Laporte Ltd.* erhältlich.

Bevorzugte Silicate sind die Schichtsilicate (Phyllosilicate), insbesondere Bentonite
20 (enthalten als Hauptminerale Smektiten, v.a. Montmorillonit), Montmorillonite ($\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, zu den dioktaedrischen (Glimmer) Smektiten gehörendes Tonmineral), Kaolinit ($\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, triklines Zweischicht-Tonmineral (1:1-Phyllo-Silicat)), Talk (hydratisiertes Magnesiumsilicat der Zusammensetzung $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ oder
25 $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und besonders bevorzugt Hectorit ($\text{M}^{+}_{0,3}(\text{Mg}_{2,7}\text{Li}_{0,3})[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, M^{+} meist = Na^{+} , zu den Smektiten gehörendes, dem Montmorillonit ähnliches, monoklines Tonmineral).

Ein bevorzugtes Carbonat ist Hydrotalcit (internationaler Freiname für Dialuminium-hexamagnesium-carbonat-hexadecahydroxid-tetrahydrat, $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$).

30 Besonders bevorzugt ist nanopartikulärer Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$, Aluminiumoxidhydrat), das beispielsweise unter den Handelsnamen *Dispera® Sol P3* und *Dispera® Sol P2* von der Firma *Condea* erhältlich ist.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden nanopartikulären anorganischen Verbindungen mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 200 m²/g eingesetzt. Eine bevorzugte derartige nanopartikuläre Verbindung ist Magnesiumsilikat vom Schichtsilikat-Typ mit einer spezifischen Oberfläche von 200 bis 500 m²/g, insbesondere 300 bis 400 m²/g. Dieses Material ist preiswert in großen Mengen verfügbar. Das Produkt ist unter den Handelsnamen *Optigel® SH* (Süd-Chemie AG) sowie *Laponite® XLG* (Laporte Ltd.) verfügbar.

Oberflächenmodifikation

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung können die nanopartikulären anorganischen Verbindungen mit einem oder mehreren Oberflächenmodifikationsmitteln behandelt sein.

Als Oberflächenmodifikationsmittel für die Nanopartikel eignen sich alle ein- und mehrbasischen Carbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen, also z.B. Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Adipinsäure, Korksäure. Bevorzugt geeignet sind die Hydroxycarbonsäuren und Fruchtsäuren wie z.B. Glycolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure. Besonders bevorzugt wird als Carbonsäure eine Hydroxycarbonsäure aus der Gruppe Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure und Weinsäure eingesetzt.

Die Oberflächenmodifikation der anorganischen Nanopartikel erfolgt bevorzugt durch Behandlung mit einer wäßrigen Lösung einer Carbon- oder Hydroxycarbonsäure in der Weise, daß die Nanopartikel mit einer Lösung von 0,05 bis 0,5 mol der Carbonsäure pro Mol der nanopartikulären anorganischen Verbindung behandelt werden. Diese Behandlung erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von 1 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von wenigstens 20 °C, bevorzugt aber bei der Siedetemperatur des Wassers bei Normaldruck (100 °C). Bei Anwendung von Druck kann die Behandlung auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C in entsprechend kürzerer Zeit erfolgen.

Durch die Behandlung mit den Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren wird die Oberfläche der Nanopartikel modifiziert. Es wird angenommen, daß die Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren esterartig an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden werden.

Die oberflächenmodifizierten Nanopartikel werden aus dem Reaktionsgemisch bevorzugt durch Entwässerung isoliert. Zu diesem Zweck wird die Dispersion vorzugsweise einer

Gefriertrocknung unterworfen. Dabei wird das Lösungsmittel bei tiefer Temperatur im Hochvakuum absublimiert.

Nach diesem Verfahren modifizierte anorganische Nanopartikel enthalten zwischen 1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew.-%, des organischen Oberflächenmodifikationsmittels bezogen auf das Gesamtgewicht der oberflächenmodifizierten anorganischen Nanopartikel.

Zur Oberflächenmodifikation der Nanopartikel können auch funktionelle Silane des Typs $(OR)_{4-n}SiR_n$ (R = org. Reste mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy, Carboxy, Ester, Amin, Epoxy, etc.), quartäre Ammoniumverbindungen oder Aminosäuren eingesetzt werden. Je nach Polarität der Modifikationsmittel wird die oben beschriebene Modifikation in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ether, Ketone, Kohlenwasserstoffe, etc.) durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen analog zu denen in Wasser zu wählen sind. Schichtsilikate wie z.B. Hectorite können auch einem Ionenaustausch unterzogen werden, wobei Kationen wie z.B. quartäre Ammoniumverbindungen zwischen die Schichten des Materials eingebaut werden. Als weitere Oberflächenmodifikationsmittel sind beispielsweise Gelatine, Stärke, Dextrin, Dextran, Pektin, Gummi arabicum, Kasein, Gummen, Polyvinylalkohole, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylbutyrale, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose geeignet oder auch Emulgatoren wie z.B. Fettalkoholpolyglykoether, Fettalkoholpolyglycoside, Fettsäurealkanamide, Glycerolester, Sorbitanester oder alkoxylierte Ester und deren Derivate.

pH-Wert

Das erfindungsgemäße Mittel kann sowohl sauer, neutral wie auch alkalisch eingestellt werden. Als Säuren eignen sich insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Amidosulfonsäure sowie die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen. Geeignete Basen sind Alkalilaugen, Ammoniak und Amine.

Der pH-Wert beträgt in einer sauren Ausführungsform vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1,5 bis 3,5.

Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere nichtionische, anionische, amphotere und/oder kationische Tenside enthalten.

5 Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, beispielsweise Alkylpolyglycoside und/oder Alkylpolyglykoether, oder anionische Tenside, beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate und/oder Alkylbenzolsulfonate, insbesondere ein oder mehrere nichtionische und anionische Tenside.

Weitere Inhaltsstoffe

10 Je nach Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Mittels können ein oder mehrere für die jeweilige Zweckbestimmung des Mittels übliche weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, insbesondere aus der Gruppe der Lösungsmittel (z.B. niedere Alkohole wie Ethanol), Elektrolytsalze (z.B. NaCl, Aluminiumchlorohydrat) sowie der Farb- und Duftstoffe.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich – sowohl mit einer Sprühpumpe wie auch als Aerosol – versprühen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels als Sprühreiniger.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich als Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Bad- und Toilettenreiniger, Allzweckreiniger und Waschmittel. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels als Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Bad- und Toilettenreiniger, Allzweckreiniger und Waschmittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich durch Vermengen der Inhaltsstoffe – ggf. unter Verwendung von Ultraschall – herstellen.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E17** wurden hergestellt. In den Tabellen 1 bis 3 sind ihre Zusammensetzungen in Gew.-% und meistens auch pH-Wert unmittelbar nach Herstellung sowie einen Tag nach der Herstellung wiedergegeben.

Die Mittel **E1** bis **E11** wurden vor der endgültigen pH-Einstellung mit einer wäßrigen NaOH-Lösung einer Konzentration von 0,5 mol/l zunächst auf einen pH-Wert von etwa 11 bis 11,5 eingestellt.

Es entstanden transparente Gele, die sich versprühen sowie durch Schütteln verflüssigen ließen und sich im Ruhezustand wieder in ein Gel zurückverwandelten.

Tabelle 1

Zusammensetzung	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<i>Dispera[®] Sol P3^[a]</i>	5 ^[f]	5 ^[f]	3	4	4	4
<i>Dispera[®] Sol P2^[b]</i>	—	—	—	—	—	—
HCl	—	—	1,8	—	—	—
Ameisensäure	1,8	1,8	1,8	1,8	—	0,8
Citronensäure	—	3,9	—	—	—	—
Amidosulfonsäure	—	—	—	—	1,8	1,8
NaCl	—	—	—	—	—	0,0175 ^[g]
ACH-Lösung (50 % AS) ^[c]	—	—	—	—	—	—
<i>APG[®] 220 UP^[d]</i>	—	—	—	—	—	—
<i>Texapon[®] LS 35^[e]</i>	—	—	—	—	—	—
Ethanol (96 %ig)	—	—	—	—	—	—
Parfüm	—	—	—	—	—	—
Wasser, vollentsalzt	<i>ad 100</i>	<i>ad 100</i>	<i>ad 100</i>	<i>ad 100</i>	<i>ad 100</i>	<i>ad 100</i>
pH-Wert nach Herstellung	1,4	2,1	2,6	2,8	1,6	1,4
pH-Wert einen Tag später	—	—	—	3,2	2,4	1,9

^[a] nanopartikuläres Böhmitpulver (*Condea*)

^[b] nanopartikuläres Böhmitpulver (*Condea*)

^[c] wäßrige 50 Gew.-%ige Lösung von Aluminiumchlorohydrat (ACH)

^[d] C₈₋₁₀-Alkyl-1.5-glucosid, 63 Gew.-%ig, wäßrig (*Cognis Deutschland GmbH*)

^[e] C₁₂₋₁₄-Fettalkoholsulfat-Natriumsalz, 35 Gew.-%ig, wäßrig (*Cognis Deutschland GmbH*)

^[f] oberflächenmodifiziert mit Milchsäure

^[g] eingesetzt in Form einer wäßrigen NaCl-Lösung einer Konzentration von 0,02 mol/l

Tabelle 2

Zusammensetzung	E7	E8	E9	E10	E11	E12
<i>Dispera</i> [®] Sol P3 ^[a]	4	3	3	4	4	4
<i>Dispera</i> [®] Sol P2 ^[b]	–	–	–	–	–	–
HCl	–	–	–	–	–	–
Ameisensäure	–	1,0	1,0	1,2	1,4	–
Citronensäure	–	–	–	–	–	–
Amidosulfonsäure	1,8	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2
NaCl	1	–	–	–	–	–
ACH-Lösung (50 % AS) ^[c]	–	5	10	–	–	–
APG [®] 220 UP ^[d]	–	–	–	1	1	1
<i>Texapon</i> [®] LS 35 ^[e]	–	–	–	–	–	–
Ethanol (96 %ig)	–	–	–	2	2	2
Parfüm	–	–	–	0,42	0,42	0,42
Wasser, vollentsalzt	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
pH-Wert nach Herstellung	1,3	2,2	2,0	1,9	1,8	–
pH-Wert einen Tag später	2,2	3,0	3,4	2,7	2,7	–

[a] - [e] s. Tabelle 1

Tabelle 3

Zusammensetzung	E13	E14	E15	E16	E17
<i>Dispera</i> [®] Sol P3 ^[a]	4	–	–	–	–
<i>Dispera</i> [®] Sol P2 ^[b]	–	3	4	4	4
HCl	–	–	–	–	–
Ameisensäure	–	1,76	3,85	1,2	1,0
Citronensäure	–	3,85	–	–	–
Amidosulfonsäure	1,4	–	1,76	1	0,25
NaCl	–	–	–	–	–
ACH-Lösung (50 % AS) ^[c]	–	–	–	–	–
APG [®] 220 UP ^[d]	1	1	–	1	1
<i>Texapon</i> [®] LS 35 ^[e]	–	2,2	–	–	–
Ethanol (96 %ig)	2	2	2	2	2
Parfüm	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Wasser, vollentsalzt	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
pH-Wert nach Herstellung	–	2,2	1,3	1,5	2,0
pH-Wert einen Tag später	–	–	1,8	2,0	2,5

[a] - [e] s. Tabelle 1

Die Mittel **E1** bis **E11** und **E14** bis **E17** wurden als WC-Reiniger getestet. Sowohl über ein Spritzventil aus einem Behältnis ausgebracht als auch versprüht hafteten sie deutlich länger als herkömmliche WC-Reiniger auf den Oberflächen. Die Reinigungsleistung war gegenüber den herkömmlichen WC-Reinigern aufgrund der langen Einwirkzeit deutlich höher.

Rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften der Mittel **E12** und **E13** wurden mit dem schergeschwindigkeitskontrollierten Rotationsrheometer Paar Physica UDS 2000 (Geometrie: Kegel/Platte mit 5 cm Durchmesser und einem Winkel von 1 °) bei 25 °C untersucht.

Ermittelt wurden der Elastizitäts- oder Speichermodul G' , der Viskositäts- oder Verlustmodul G'' , die Fließgrenze τ_{FI} und die Nullscherviskosität η_0 (Tabelle 4) sowie die Viskosität η in Abhängigkeit von der Scherrate (Tabelle 5), wobei die Viskosität bei den Scherraten 1, 10, 30, 50 und 100 s^{-1} sowohl in der Reihenfolge zunehmender Scherrate (Werte in den mit „auf“ überschriebenen Spalten) als auch in der Reihenfolge abnehmender Scherrate (Werte in den mit „ab“ überschriebenen Spalten) bestimmt wurde.

Tabelle 4

	G' (Pa)	G'' (Pa)	γ_{kr}	τ_{FI} (Pa)	η_0 (Pa s)
E12	18	7	0,16	2,88	1140
E13	115	13	0,1	11,5	1160

Tabelle 5

	Viskosität η (Pa s) bei Scherrate in s^{-1}									
	1 s^{-1}		10 s^{-1}		30 s^{-1}		50 s^{-1}		100 s^{-1}	
	auf	ab	auf	ab	auf	ab	auf	ab	auf	ab
E12	4,5	2	0,7	0,4	0,29	0,2	0,19	0,15	0,11	0,1
E13	7	3	0,9	0,4	0,3	0,18	0,19	0,135	0,11	0,098

Die Viskosität wurde zudem bei kontinuierlicher Zunahme bzw. Abnahme der Scherrate (= Geschwindigkeitsgefälle) wie auch nach jeweils 2,5minütigem Vorscheren bei einer Scherrate von 10, 20, 30, 50 bzw. 100 s⁻¹ während einer anschließenden Relaxation bei einer Scherrate von nur 10⁻⁴ s⁻¹ verfolgt.

Abbildung 1 zeigt das doppel logarithmische Viskositäts/Scherraten-Diagramm für **E12** (Meßpunktsymbol: Dreieck) und **E13** (Meßpunktsymbol: ausgefüllte Raute) mit jeweils zwei – bei zunehmender (Pfeile nach rechts oben bzw. unten) bzw. abnehmender (Pfeile nach links oben) Scherrate gemessener – Kurven.

Abbildung 2 gibt das Viskositäts/Zeit-Diagramm für **E12** mit fünf Kurven für die fünf verschiedenen Vorscherraten wieder, in dem die Viskosität logarithmisch aufgetragen ist.

Abbildung 3 zeigt das Viskositäts/Zeit-Diagramm für **E13** mit ebenfalls fünf Kurven für die fünf verschiedenen Vorscherraten, in dem die Viskosität wiederum logarithmisch aufgetragen ist.

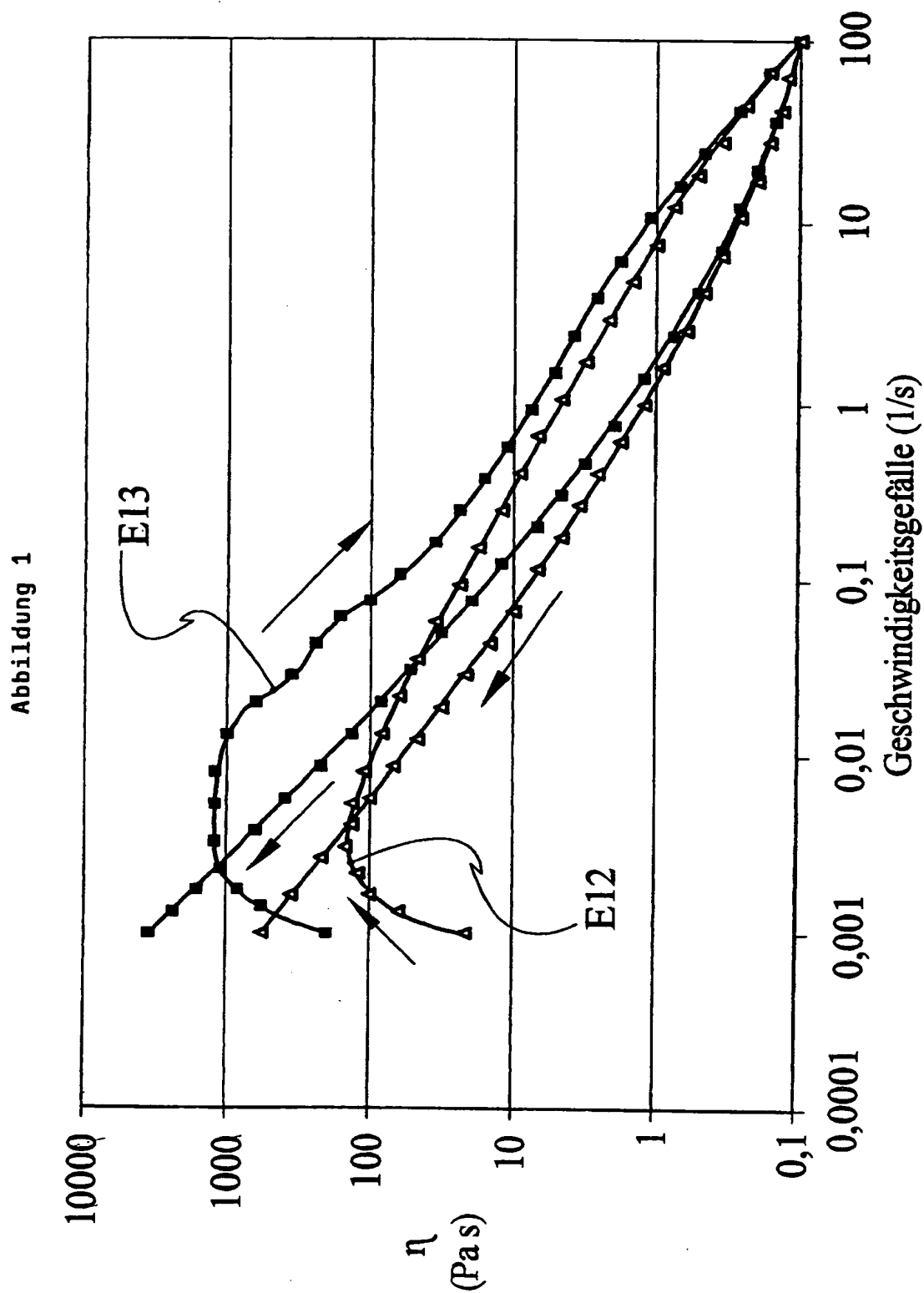
Die rheologischen Untersuchungen belegen eindrucksvoll die ausgeprägte Strukturviskosität (Tabelle 5; Gefälle der Kurven in Abbildung 1) und Thixotropie von **E12** und **E13** (Differenz der „auf“- und „ab“-Werte in Tabelle 5; Hysterese der Kurven in Abbildung 1; Abbildungen 2 und 3). Der im Vergleich zu **E12** höhere Amidosulfonsäuregehalt in **E13** resultiert hierbei in höheren Viskositäten sowie einer noch stärkeren Strukturviskosität und insbesondere Thixotropie, während die Nullscherviskosität nahezu identisch ist.

Die Abbildungen 2 und 3 veranschaulichen, daß **E12** und **E13** sich durch Scherbelastung, etwa durch stärkeres Schütteln, verflüssigen lassen, nach Beendigung der Scherbelastung für etwa 2,5 Minuten flüssig bleiben und anschließend mit einem geradezu sprunghaften Anstieg der Viskosität wieder vergelen (ein Gel bilden).

Patentansprüche

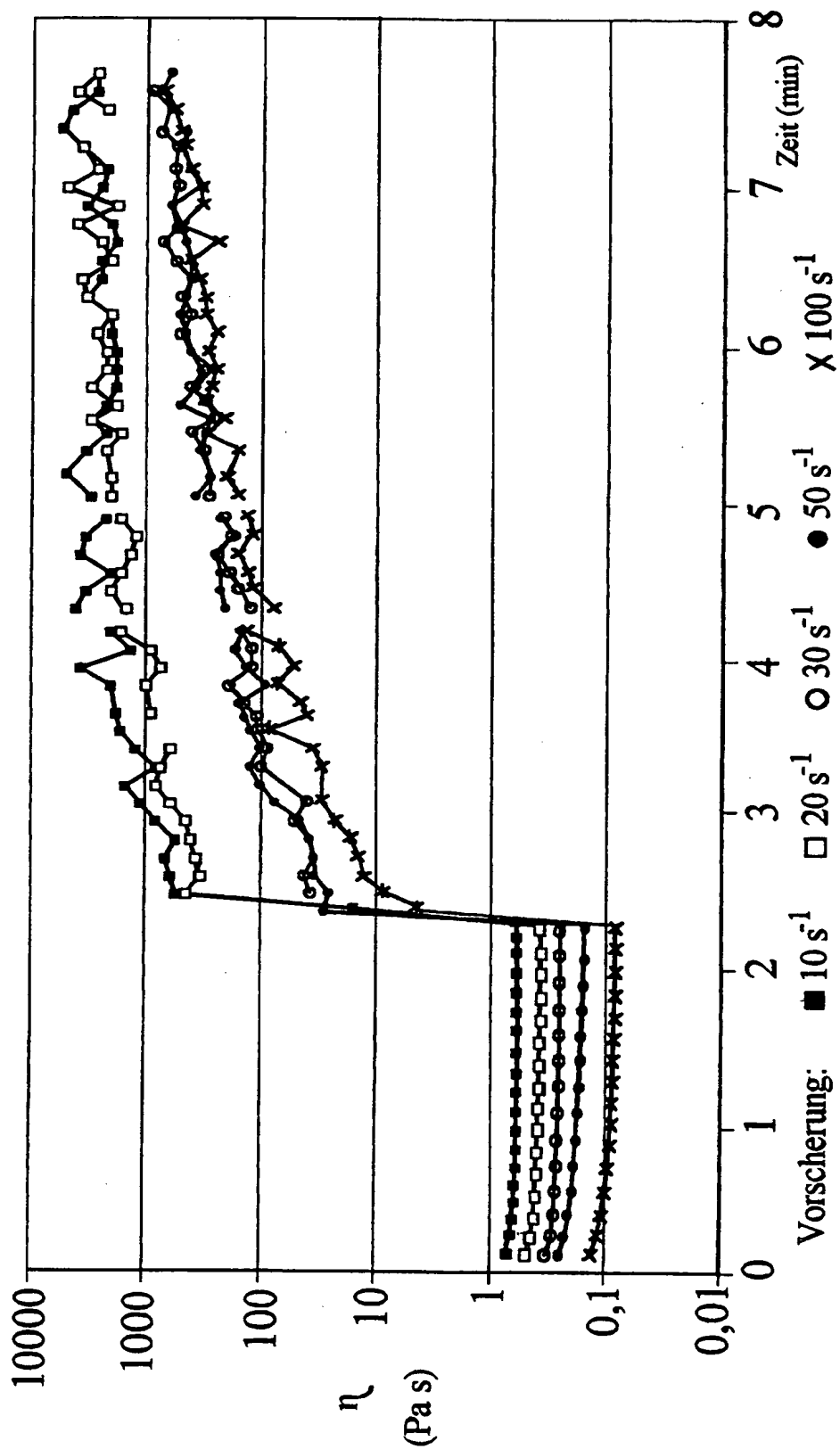
1. Thixotropes wäßriges Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine oder mehrere nanopartikuläre anorganische Verbindungen aus der Gruppe der Metalloxide, -oxidhydrate, -hydroxide, -carbonate und -phosphate sowie Silicate enthält.
- 5 2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Teilchengröße der nanopartikulären Verbindungen 1 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 50 nm, beträgt.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine oder mehrere nanopartikuläre Verbindungen in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, 10 vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** Böhmit enthält.
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 15 ein oder mehrere Säuren oder Basen enthält.
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere Tenside enthält.
7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein oder mehrere Tenside enthält.
- 20 8. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Mittelansprüche als Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Bad- oder Toilettenreiniger, Allzweckreiniger oder Waschmittel.
9. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Mittelansprüche als Sprühreiniger.

1/3



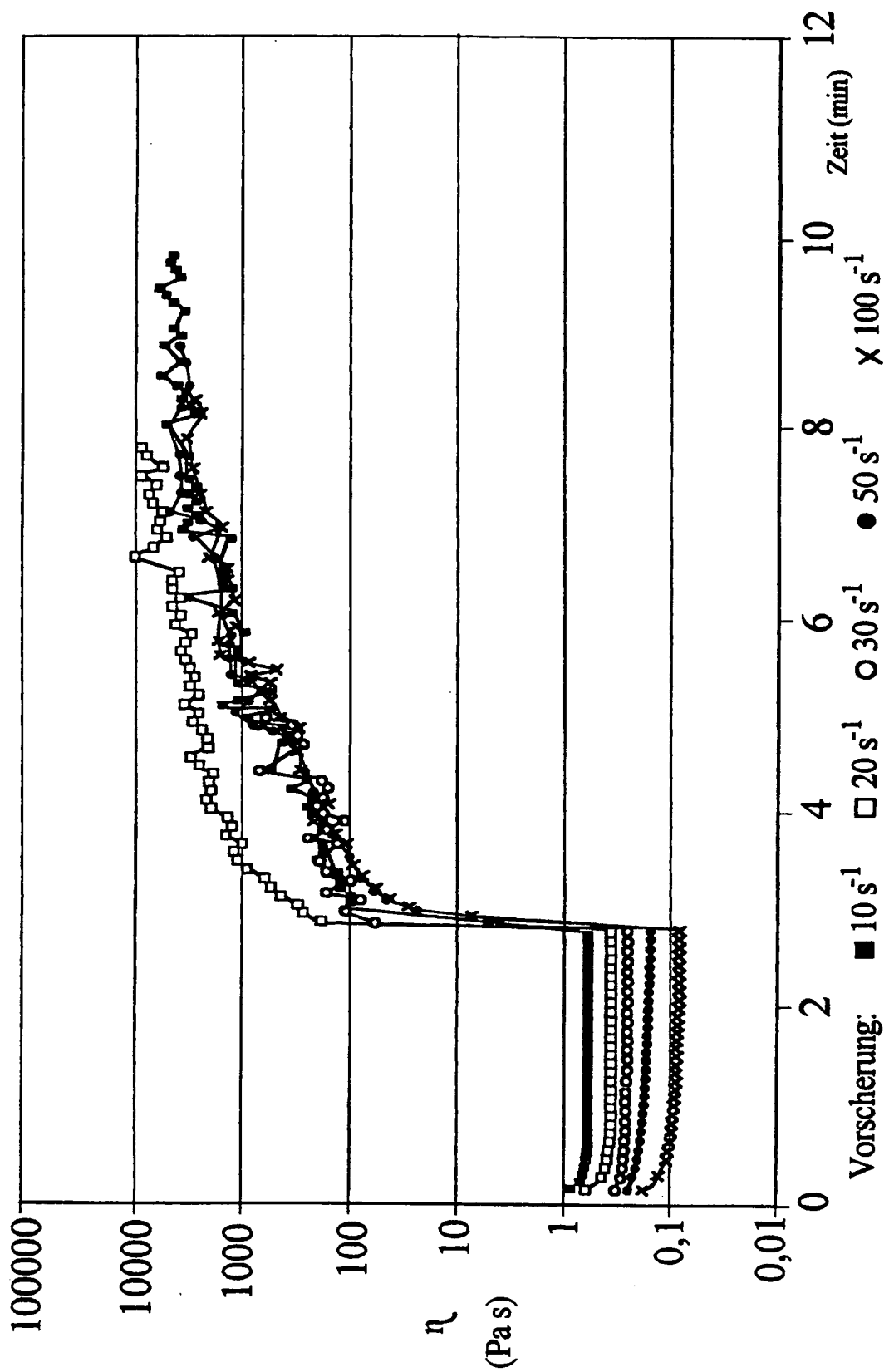
2/3

Abbildung 2



3/3

Abbildung 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/12 C11D7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 314 050 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3 May 1989 (1989-05-03)	1-3,5-9
Y	page 5, line 3-9; claims; examples ---	4
X	US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6 November 1990 (1990-11-06)	1-3,5-9
Y	column 5, line 5-17; claims; examples ---	4
X	US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11 May 1976 (1976-05-11)	1-3,5-9
Y	column 1, line 8-12; claims; examples ---	4
X	EP 0 407 187 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9 January 1991 (1991-01-09)	1-3,5-9
Y	claims; examples ---	4
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2000

Date of mailing of the international search report

02/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pentek, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/EP 00/09543

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 120 465 A (SARE EDWARD J ET AL) 9 June 1992 (1992-06-09)	1-3,5-9
Y	column 9, line 31-34; claims -----	4
Y	US 4 836 948 A (CORRING ROBERT) 6 June 1989 (1989-06-06) column 3, line 32-48 column 4, line 22-25 column 5, line 5-27 column 6, line 49-52 claims 1,7 -----	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0314050 A	03-05-1989	AT 240688 A,B	15-08-1993
		AU 2274688 A	06-04-1989
		AU 2446888 A	04-05-1989
		BE 1002929 A	27-08-1991
		BR 8805014 A	09-05-1989
		BR 8805624 A	18-07-1989
		CA 1318214 A	25-05-1993
		CA 1317846 A	18-05-1993
		CH 677931 A	15-07-1991
		DE 3833378 A	03-05-1989
		DK 545188 A	30-03-1989
		DK 605388 A	01-05-1989
		ES 2010379 A	01-11-1989
		FI 884463 A	30-03-1989
		FI 884992 A	01-05-1989
		FR 2621046 A	31-03-1989
		GB 2210382 A,B	07-06-1989
		GR 88100646 A,B	22-06-1989
		IL 87842 A	25-05-1992
		IL 88168 A	25-05-1992
		IT 1224540 B	04-10-1990
		JP 1132696 A	25-05-1989
		JP 1163300 A	27-06-1989
		LU 87356 A	06-04-1989
		MX 169908 B	30-07-1993
		MX 169812 B	27-07-1993
		NL 8802359 A	17-04-1989
		NO 884301 A,B,	30-03-1989
		NO 884828 A	02-05-1989
		NZ 226289 A	26-09-1990
		NZ 226711 A	26-02-1991
		PT 88598 A,B	01-10-1988
		PT 88884 B	29-01-1993
		SE 8803411 A	30-03-1989
		US 4970016 A	13-11-1990
		US 4968445 A	06-11-1990
		US 5089161 A	18-02-1992
		US 5219486 A	15-06-1993
		US 5232621 A	03-08-1993
		ZA 8807068 A	30-05-1990
		ZA 8808076 A	27-06-1990
		AU 616206 B	24-10-1991
US 4968445 A	06-11-1990	AT 240688 A,B	15-08-1993
		AU 2274688 A	06-04-1989
		AU 616206 B	24-10-1991
		AU 2446888 A	04-05-1989
		BE 1002929 A	27-08-1991
		BR 8805014 A	09-05-1989
		CA 1318214 A	25-05-1993
		CA 1317846 A	18-05-1993
		CH 677931 A	15-07-1991
		DE 3833378 A	03-05-1989
		DK 545188 A	30-03-1989
		DK 605388 A	01-05-1989
		EP 0314050 A	03-05-1989
		ES 2010379 A	01-11-1989
		FI 884463 A	30-03-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Appl. Application No

PCT/EP 00/09543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4968445 A		FI 884992 A FR 2621046 A GB 2210382 A,B GR 88100646 A,B IL 87842 A IL 88168 A IT 1224540 B JP 1132696 A JP 1163300 A LU 87356 A MX 169908 B MX 169812 B NL 8802359 A NO 884301 A,B, NO 884828 A NZ 226289 A NZ 226711 A PT 88598 A,B PT 88884 B SE 8803411 A US 4970016 A US 5089161 A US 5219486 A US 5232621 A ZA 8807068 A ZA 8808076 A BR 8805624 A	01-05-1989 31-03-1989 07-06-1989 22-06-1989 25-05-1992 25-05-1992 04-10-1990 25-05-1989 27-06-1989 06-04-1989 30-07-1993 27-07-1993 17-04-1989 30-03-1989 02-05-1989 26-09-1990 26-02-1991 01-10-1988 29-01-1993 30-03-1989 13-11-1990 18-02-1992 15-06-1993 03-08-1993 30-05-1990 27-06-1990 18-07-1989
US 3956162 A	11-05-1976	CA 1023636 A DE 2428032 A FR 2233396 A GB 1459342 A JP 991278 C JP 50036507 A JP 54027002 B	03-01-1978 02-01-1975 10-01-1975 22-12-1976 27-03-1980 05-04-1975 07-09-1979
EP 0407187 A	09-01-1991	AU 637383 B AU 5874490 A CA 2020647 A JP 3074498 A ZA 9005321 A	27-05-1993 10-01-1991 08-01-1991 29-03-1991 25-03-1992
US 5120465 A	09-06-1992	NONE	
US 4836948 A	06-06-1989	AU 2760188 A BR 8806958 A CA 1321115 A DE 3887865 D DE 3887865 T EP 0323209 A ES 2049260 T JP 1215897 A JP 7047759 B	06-07-1989 29-08-1989 10-08-1993 24-03-1994 26-05-1994 05-07-1989 16-04-1994 29-08-1989 24-05-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/12 C11D7/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 314 050 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3. Mai 1989 (1989-05-03)	1-3,5-9
Y	Seite 5, Zeile 3-9; Ansprüche; Beispiele ---	4
X	US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6. November 1990 (1990-11-06)	1-3,5-9
Y	Spalte 5, Zeile 5-17; Ansprüche; Beispiele ---	4
X	US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11. Mai 1976 (1976-05-11)	1-3,5-9
Y	Spalte 1, Zeile 8-12; Ansprüche; Beispiele ---	4
X	EP 0 407 187 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 9. Januar 1991 (1991-01-09)	1-3,5-9
Y	Ansprüche; Beispiele ---	4
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pentek, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 120 465 A (SARE EDWARD J ET AL) 9. Juni 1992 (1992-06-09)	1-3,5-9
Y	Spalte 9, Zeile 31-34; Ansprüche ---	4
Y	US 4 836 948 A (CORRING ROBERT) 6. Juni 1989 (1989-06-06) Spalte 3, Zeile 32-48 Spalte 4, Zeile 22-25 Spalte 5, Zeile 5-27 Spalte 6, Zeile 49-52 Ansprüche 1,7 -----	4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0314050 A	03-05-1989	AT 240688 A,B	15-08-1993
		AU 2274688 A	06-04-1989
		AU 2446888 A	04-05-1989
		BE 1002929 A	27-08-1991
		BR 8805014 A	09-05-1989
		BR 8805624 A	18-07-1989
		CA 1318214 A	25-05-1993
		CA 1317846 A	18-05-1993
		CH 677931 A	15-07-1991
		DE 3833378 A	03-05-1989
		DK 545188 A	30-03-1989
		DK 605388 A	01-05-1989
		ES 2010379 A	01-11-1989
		FI 884463 A	30-03-1989
		FI 884992 A	01-05-1989
		FR 2621046 A	31-03-1989
		GB 2210382 A,B	07-06-1989
		GR 88100646 A,B	22-06-1989
		IL 87842 A	25-05-1992
		IL 88168 A	25-05-1992
		IT 1224540 B	04-10-1990
		JP 1132696 A	25-05-1989
		JP 1163300 A	27-06-1989
		LU 87356 A	06-04-1989
		MX 169908 B	30-07-1993
		MX 169812 B	27-07-1993
		NL 8802359 A	17-04-1989
		NO 884301 A,B,	30-03-1989
		NO 884828 A	02-05-1989
		NZ 226289 A	26-09-1990
		NZ 226711 A	26-02-1991
		PT 88598 A,B	01-10-1988
		PT 88884 B	29-01-1993
		SE 8803411 A	30-03-1989
		US 4970016 A	13-11-1990
		US 4968445 A	06-11-1990
		US 5089161 A	18-02-1992
		US 5219486 A	15-06-1993
		US 5232621 A	03-08-1993
		ZA 8807068 A	30-05-1990
		ZA 8808076 A	27-06-1990
		AU 616206 B	24-10-1991
US 4968445 A	06-11-1990	AT 240688 A,B	15-08-1993
		AU 2274688 A	06-04-1989
		AU 616206 B	24-10-1991
		AU 2446888 A	04-05-1989
		BE 1002929 A	27-08-1991
		BR 8805014 A	09-05-1989
		CA 1318214 A	25-05-1993
		CA 1317846 A	18-05-1993
		CH 677931 A	15-07-1991
		DE 3833378 A	03-05-1989
		DK 545188 A	30-03-1989
		DK 605388 A	01-05-1989
		EP 0314050 A	03-05-1989
		ES 2010379 A	01-11-1989
		FI 884463 A	30-03-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4968445 A		FI 884992 A	01-05-1989
		FR 2621046 A	31-03-1989
		GB 2210382 A,B	07-06-1989
		GR 88100646 A,B	22-06-1989
		IL 87842 A	25-05-1992
		IL 88168 A	25-05-1992
		IT 1224540 B	04-10-1990
		JP 1132696 A	25-05-1989
		JP 1163300 A	27-06-1989
		LU 87356 A	06-04-1989
		MX 169908 B	30-07-1993
		MX 169812 B	27-07-1993
		NL 8802359 A	17-04-1989
		NO 884301 A,B,	30-03-1989
		NO 884828 A	02-05-1989
		NZ 226289 A	26-09-1990
		NZ 226711 A	26-02-1991
		PT 88598 A,B	01-10-1988
		PT 88884 B	29-01-1993
		SE 8803411 A	30-03-1989
		US 4970016 A	13-11-1990
		US 5089161 A	18-02-1992
		US 5219486 A	15-06-1993
		US 5232621 A	03-08-1993
		ZA 8807068 A	30-05-1990
		ZA 8808076 A	27-06-1990
		BR 8805624 A	18-07-1989
US 3956162 A	11-05-1976	CA 1023636 A	03-01-1978
		DE 2428032 A	02-01-1975
		FR 2233396 A	10-01-1975
		GB 1459342 A	22-12-1976
		JP 991278 C	27-03-1980
		JP 50036507 A	05-04-1975
		JP 54027002 B	07-09-1979
EP 0407187 A	09-01-1991	AU 637383 B	27-05-1993
		AU 5874490 A	10-01-1991
		CA 2020647 A	08-01-1991
		JP 3074498 A	29-03-1991
		ZA 9005321 A	25-03-1992
US 5120465 A	09-06-1992	KEINE	
US 4836948 A	06-06-1989	AU 2760188 A	06-07-1989
		BR 8806958 A	29-08-1989
		CA 1321115 A	10-08-1993
		DE 3887865 D	24-03-1994
		DE 3887865 T	26-05-1994
		EP 0323209 A	05-07-1989
		ES 2049260 T	16-04-1994
		JP 1215897 A	29-08-1989
		JP 7047759 B	24-05-1995